## **PCT**

#### WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:
A61K 7/00, 7/13

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/33795

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 15. Juni 2000 (15.06.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/09243

(22) Internationales Anmeldedatum:

29. November 1999

(29.11.99)

(30) Prioritätsdaten:

98811212.4

8. Dezember 1998 (08.12.98) EP

·

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUGNON, Philippe [CH/CH]; Impasse des Rosiers 4, CH-1724 Essert (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: COSMETIC PREPARATIONS CONTAINING ORGANIC PIGMENTS FROM THE CLASS OF PYRROLO-[3,4-C]-PYRROLES

(54) Bezeichnung: KOSMETISCHE PRÄPARATE, ENTHALTEND ORGANISCHE PIGMENTE AUS DER KLASSE PYRROLO-[3,4-C]-PYRROLE

#### (57) Abstract

The invention relates to cosmetic preparations or formulations for applying to the lips or skin as make-up and for colouring hair or nails, containing organic pigments from the class of pyrrolo-[3,4-c]-pyrroles.

#### (57) Zusammenfassung

Es werden kosmetische Präparate oder Zubereitungen zum Schminken der Lippen oder der Haut und zum Färben der Haare oder der Nägel, enthaltend organische Pigmente aus der Klasse der Pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole, beschrieben.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	fi	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Victnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RŲ	Russische Föderation	•	
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan	•	
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

KOSMETISCHE PRÄPARATE ENTHALTEND ORGANISCHE PIGMENTE AUS DER KLASSE PYRROLO-[3,4-C]-PYRROLE

Die vorliegende Erfindung betrifft neue kosmetische Präparate oder Zubereitungen zum Schminken der Lippen oder der Haut und zum Färben der Haare oder der Nägel, enthaltend organische Pigmente mit hervorragenden Echtheiten. Es handelt sich beispielsweise um Lippenstifte, Wangenschminke, Make up-Grundlagen, Nagellacke und Haarshampoos.

Es sind bereits zahlreiche kosmetische Präparate, wie Lippenstifte und Nagellacke mit Pigmenten im Handel erhältlich. Bei diesen Pigmenten handelt es sich in vielen Fällen um Calcium-, Barium-, Zirkonium- oder Aluminiumsalze von sauren Farbstoffen. In EP-A-0408498 sind organische Effektpigmente, die in Form von Plättchen genau definierter Grösse vorliegen, und ihre Verwendung u. a. in kosmetischen Präparaten beschrieben.

Trotzdem besteht noch ein Bedürfnis nach weiteren Präparaten mit veränderten Farbnuancen, die zudem noch neben guter Verträglichkeit in möglichst vielen Bereichen hervorragende Echtheiten aufweisen sollen.

Es wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemässen Präparate diese Bedingungen erfüllen.

Dank der erfindungsgemäss verwendeten Pigmente in den neuen Präparaten ist es möglich, bisher schlecht oder gar nicht erreichbare Farbtöne zu erzielen. Ausserdem erfolgt keine Veränderung der Farbe der Präparate im Laufe der Zeit und diese Farbe ist nahezu identisch mit den mit den neuen Präparaten erzielbaren Färbungen der Haut und der Nägel. Dadurch ist es sehr leicht möglich, genau den gewünschten Farbton zu erreichen. Vor allem zeichnen sich die neuen Präparate dadurch aus, dass sie kein "Ausbluten" der Pigmente in die Haut und die Nägel zeigen, d. h., dass man mit ihnen scharfe Konturen auf der Haut erhält und dass die Nägel selbst nicht angefärbt werden.

Gegenstand der Erfindung sind somit kosmetische Präparate oder Zubereitungen, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht,

- a) 0,0001 20 % eines roten Pigmentes aus der Klasse der Pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole, das nicht in Form der in EP-A-0 408 498 beschriebenen Plättchen vorliegt, und
- b) 80 99,9999 % eines kosmetisch geeigneten Trägermaterials.

Als rote Pigmente kommen vorzugsweise solche der Formel (I) oder (II)

in Frage, worin A und B unabhängig voneinander je eine Gruppe der Formel

$$- \bigvee_{R_2} - \bigcap_{R_1} \bigcap_{R_1} \bigcap_{R_2} \bigcap_{R_1} \bigcap_{R_2} \bigcap_{R_2} \bigcap_{R_3} \bigcap_{R_4} \bigcap_{R_4} \bigcap_{R_5} \bigcap_{R_5}$$

bedeuten, wobei

R₁ und R₂ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, C₁-C₅alkyl, -O-C₁-C₅alkyl, -S-C₁-C₅alkyl, -N(R₃)-C₁-C₅alkyl, -CF₃, -CN oder eine Gruppe der Formel

R<sub>3</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alkyl und R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alkyl, -O-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alkyl, -S-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alkyl oder -CN bedeuten.

Die C₁-C₅alkyl-Gruppen können linear oder verzweigt sein. Es handelt sich z. B. um Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder 2,2-Dimethylpropyl.

Halogen bedeutet vor allem Brom oder insbesondere Chlor.

Bevorzugt verwendete Verbindungen der Formel (I) sind solche, bei denen die beiden Substituenten A identisch sind und eine Gruppe der Formel

bedeuten, worin R<sub>1</sub> Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyan, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl oder Phenyl und R<sub>2</sub> Wasserstoff, Chlor, Methyl, oder Cyan bedeuten.

Bevorzugt unter diesen sind 3,6-Diphenyl—, 3,6-Di(4-chlor-phenyl)—, 3,6-Di(4-tert-butyl-phenyl)—, 3,6-Di(3-cyan-phenyl)—, 3,6-Di(biphenyl-1-yl)—, 3,6-Di(4-methyl-phenyl)— und 3,6-Di(3,4-dichlor-phenyl)—1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol, vor allem 3,6-Di(4-chloro-phenyl)— oder 3,6-Di(biphenyl-1-yl)— 1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol.

Die in den erfindungsgemässen kosmetischen Präparaten und Zubereitungen enthaltenen Pigmente sind bekannt, z. B. aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A-0 094 911, oder lassen sich auf an sich bekannte Art und Weise darstellen.

Diese Pigmente können einzeln oder auch als Mischungen, enthaltend zwei oder mehrere Pigmente der Formel (1), eingesetzt werden. Es ist ausserdem auch möglich, eines oder mehrere Pigmente der Formel (1) zusammen mit anderen Pigmenten und/oder Farbstoffen, wie sie in kosmetischen Präparaten verwendet werden, einzusetzen.

Falls gewünscht kann man die Pigmente auch in Form von oberflächenmodifizierten Pigmenten einsetzen, z. B. durch Perfluoralkylphosphat, Methylpolysiloxane, Methyl-Wasserstoff-Polysiloxane oder Chitosan modifiziert. Geeignete modifizierte Pigmente sind beispielsweise die von B. G. Hays in Am. Inkmaker, (June, 1984) 28, (Oct., 1986) 13 und (Nov., 1990) 28 beschriebenen.

Ausserdem können auch feste Lösungen der Pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole verwendet werden, z. B. feste Lösungen, bestehend aus zwei unterschiedlichen derartigen Verbindungen, wie sie in der US-Patentschrift 4,783,540 beschrieben sind, oder feste Lösungen von Pyrrolo-[3,4-c]-pyrrolen und Chinacridonen, wie sie in der US-Patentschrift 4,810,304 beschrieben sind, oder feste Lösungen, bestehend aus zwei unterschiedlichen Pyrrolo-[3,4-c]-pyrrolen und Chinacridonen, wie sie in der US-Patentschrift 5,529,623 beschrieben sind.

Diese ggf. modifizierten Pigmente werden vorteilhafterweise als Pigmentpräparationen eingesetzt, in denen das Pigment bereits in dispergierter Form vorliegt. Geeignete Präparationen sind z. B. in W. Herbst, K. Hunger: Industrielle organische Pigmente, VCH Verlagsgesellschaft 1995, Seiten 92 ff beschrieben.

1 1

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen das Pigment in einer Menge zwischen 0,005 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präparates.

Als Trägermaterialien für die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen kommen die üblichen in derartigen Mitteln verwendeten Materialien in Frage.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können z. B. in Form von Stiften, Salben, Cremes, Emulsionen, Suspensionen, Dispersionen, Pulvern oder Lösungen vorliegen. Es handelt sich beispielsweise um Lippenstifte, Mascarapräparate, Wangenschminken, Lidschatten, Make up-Grundlagen, Eyeliners, Pulver oder Nagellacke.

Wenn die Präparate in Form von Stiften, z. B. Lippenstiften, Lidschatten, Wangenschminken oder Make up-Grundlagen vorliegen, so bestehen diese Präparate zu einem erheblichen Teil aus Fettkörpern, die aus einem oder mehreren Wachsen bestehen können, beispielsweise Ozokerit, Lanolin, Lanolinalkohol, hydriertes Lanolin, acetyliertes Lanolin, Lanolinwachs, Bienenwachs, Candellilawachs, mikrokristallines Wachs, Carnaubawachs, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Kakaobutter, Lanolinfettsäuren, Petrolatum, Vaseline, bei 25 °C feste Mono-Di- oder Triglyceride oder -Fettester, Silikonwachse, wie Methyloctadecan-oxypolysiloxan und Poly(dimethylsiloxy)stearoxysiloxan, Stearinsäuremonoethanolamin, Colophan und Derivate davon, wie Glykolabietate und Glycerinabietate, bei 25 °C feste hydrierte Öle, Zuckerglyceride und Oleate, Myristate, Lanolate, Stearate und Dihydroxystearate von Calcium, Magnesium, Zirkonium und Aluminium.

Der Fettkörper kann auch aus einer Mischung aus mindestens einem Wachs und mindestens einem Öl bestehen, wobei in diesem Falle z. B. die folgende Öle in Betracht kommen: Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen, Süssmandelöl, Avocadoöl, Callophyllumöl, Rizinusöl, Sesamöl, Jojobaöl, Mineralöle mit einem Siedepunkt zwischen ca, 310 und 410 °C, Silikonöle, wie Dimethylpolysiloxan, Linolalkohol, Linolenalkohol, Oleylalkohol, Getreidekeimöle, wie Weizenkeimöl, Isopropyllanolat, Isopropylpalmitat, Isopropylmyristat, Butylmyristat, Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Butylstearat, Decyloleat, Acetylglyceride, Octanoate und Decanoate von Alkoholen und Polyalkoholen,, z. B. von Glykol und Glycerin,

Rizinoleate von Alkoholen und Polyalkoholen, z. B. von Cetylalkohol, Isostearylalkohol, I

Die Fettkörper in diesen Präparaten in Form von Stiften können allgemein bis zu 99,91 Gew. % des Gesamtgewichtes des Präparats ausmachen.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können zusätzlich weitere Bestandteile enthalten, wie z. B. Glykole, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Monoalkanolamide, ungefärbte polymere, anorganische oder organische Füllstoffe, Konservierungsmittel, UV-Filter oder andere in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe und Additive,

Es handelt sich beispielsweise um ein natürliches oder ein synthetisches oder ein partialsynthetisches Di- oder Triglycerid, ein Mineralöl, ein Silikonöl, ein Wachs, einen Fettalkohol, einen Guerbet-Alkohol oder dessen Ester, einen lipophilen funktionellen kosmetischen Wirkstoff einschliesslich Sonnenschutzfilter oder eine Mischung dieser Stoffe.

Eln für die Hautkosmetik geeigneter lipophiler funktioneller kosmetischer Wirkstoff, eine Wirkstoffzusammensetzung oder ein Wirkstoffextrakt ist ein Inhaltsstoff oder ein Gemisch von Inhaltsstoffen, welches für die dermale oder topische Verabreichung zugelassen ist. Beispielhaft seien aufgeführt:

- Wirkstoffe, die eine reinigende Wirkung an der Hautoberfläche und den Haaren bewirken. Hierzu zählen alle Substanzen, die der Hautreinigung dienen, wie Öle, Seifen, Syndets und feste Stoffe;
- Wirkstoffe mit deodorierender und schweisshemmender Wirkung: hierzu zählen Antiperspirantien auf Basis von Aluminium- oder Zinksalzen, Deodorantien, die bakterizide, bzw. bakteriostatische deodoriende Substanzen, wie z.B. Triclosan, Hexachlorophen, Alkohole und kationaktive Substanzen enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumsalze und Geruchsabsorber, wie z.B. \*Grillocin (Kombination von Zinkrizinoleat und verschiedenen Zusätzen) oder Triethylzitrat, gegebenenfalls in Kombination mit einem Antioxidans, wie z.B. Butylhydroxytoluol) oder lonenaustauschharze;
- Wirkstoffe, die einen Schutz gegen Sonnenlicht bieten (UV-Filter): geeignete Wirkstoffe sind Filtersubstanzen ("sunscreens"), die UV-Strahlung aus dem Sonnenlicht absorbieren und in Wärme umwandeln können. Je nach der gewünschten Wirkung sind

• ;

folgende Lichtschutzmittel bevorzugt: Lichtschutzmittel, die selektiv Sonnenbrand erzeugende energiereiche UV-Strahlung im Bereich von ca. 280-315 nm absorbieren (UV-B-Absorber) und den längerwelligen Bereich von ca. 315-400 nm (UV-A-Bereich) transmittieren, sowie Lichtschutzmittel, welche nur die längerwellige Strahlung des UV-A-Bereichs von 315-400 nm absorbieren (UV-A-Absorber).

Geeignete Lichtschutzmittel sind z.B. organische UV-Absorber aus der Klasse der p-Aminobenzoesäurederivate, Salicylsäurederivate, Benzophenonderivate, Dibenzoylmethanderivate, Diphenylacrylatderivate, Benzofuranderivate, polymere UV-Absorber, enthaltend eine oder mehrere silizium-organische Reste, Zimtsäurederivate, Campherderivate, Trianilino-s-Triazinderivate, Phenylbenzimidazolsulfonsäure und deren Salze, Menthyl-Anthranilate, Benzotriazolderivate, und/oder ein anorganisches Mikropigment ausgewählt aus mit Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid umhülltem TiO<sub>2</sub>, Zinkoxid oder Mica.

- Wirkstoffe gegen Insekten ("repellents): Repellents sind Mittel, die verhindern sollen, dass Insekten die Haut berühren und dort aktiv werden. Sie vertreiben die Tiere und verdampfen langsam. Am häufigsten verwendeter Repellent ist Dethyltolulamid (DEET). Weitere gebräuchliche Repellentien sind in "W. Raab und U. Kindl, "Pflegekosmetik", Gustav-Fischer-Verklag Stuttgart/New York,1991, S.161 zu finden.
- Wirkstoffe zum Schutz gegen chemische und mechanische Einwirkungen: dazu gehören alle Stoffe, die eine Barriere zwischen der Haut und der äusseren Noxe bilden, wie z.B. Paraffinöle, Silokonöle, Pflanzenöle, PCL-Produkte und Lanolin zum Schutz gegen wässrige Lösungen, Filmbildner, wie Natriumalginat, Triethanolaminalginat, Polyacrylate, Polyvinylalkohol oder Zelluloseether gegen die Einwirkung organischer Lösungsmittel, oder Substanzen auf der Gründlage von Mineralölen, Pflanzenölen oder Sliikonölen als "Schmiermittel" gegen starke mechanische Beanspruchungen der Haut;
- Feuchthaltesubstanzen: als Feuchthalteregulatoren ("moisturizer") finden z.B. folgende Stoffe Verwendung: Natriumlactat, Harnstoff, Alkohole, Sorbit, Glycerin, Propylenglykol, Kollagen, Elastin oder Hyaluronsäure;
- Wirkstoffe mit keratoplastischem Effekt: Benzoylperoxid, Retinsäure, kolloidaler Schwefel und Resorcin;
- Antimikrobielle Mittel, wie z.B. Triclosan oder quaternäre Ammoniumverbindungen;

- 7 -

- Dermal applizierbare ölige oder öllösliche Vitamine oder Vitaminderivate: z.B. Vitamin A (Getinol in Form der freien Säure oder ihrer Derivate), Panthenol, Pantothensäure, Folsäure, und Kombinationen davon, Vitamin E (Tocopherol), F; essentielle Fettsäuren; oder Niacinamid (Nicotinsäureamid);
- Placentaextrakte auf Vitaminbasis: Wirkstoffzusammensetzungen vor allem mit Vitamin A, C, E, B<sub>21</sub> B<sub>12</sub>, Folsäure und Biotin, Aminosäuren und Fermenten sowie Verbindungen der Spurenelemente Magnesium, Silicium, Phosphor, Calcium, Mangan, Eisen oder Kupfer.
- Skin Repair Komplexe: erhältlich aus inaktivierten und desintegrierten Kulturen von Bakterien der Bifidusgruppe;
- Pflanzen und Pflanzenextrakte: wie z.B. Arnika, Aloe, Bartflechte, Efeu, Brennessel, Ginseng, Henna, Kamille, Ringelblume, Rosmarin, Salbei, Schachtelhalm oder Thymian;
- Tierische Extrakte: wie z.B. Geleé royale, Propolis, Proteine oder Thymusextrakte;
- dermal applizierbare kosmetische Öle: Neutralöle vom Typ Miglyol 812,
  Aprikosenkernöl, Avocadoöl, Babassuöl, Baumwollsamenöl, Borretschöl, Distelöl,
  Erdnussöl, Gamma-Oryzanol, Hagebuttenkernöl, Hanföl, Haselnussöl,
  Johannisbeersamenöl, Jojobaöl, Kirschkernöl, Lachsöl, Leinöl, Maiskeimöl,
  Makadamianussöl, Mandelöl, Nachtkerzenöl, Nerzöl, Olivenöl, Pekannussöl,
  Pfirsichkernöl, Pistazienkernöl, Rapsöl, Reiskeimöl, Rizinusöl, Safloröl, Sesamöl, Sojaöl,
  Sonnenblumennöl, Teebaumöl, Traubenkernöl oder Weizenkeimöl.

Die Präparate in Form von Stiften sind vorzugsweise wasserfrei, können jedoch in bestimmten Fällen eine gewisse Menge Wasser enthalten, die im allgemeinen jedoch 40 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Präparates, nicht übersteigt.

Wenn die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen in Form von halbfesten Produkten, d. h. als Salben oder Cremes, vorliegen, können sie ebenfalls wasserfrei oder wässrig sein. Es handelt sich beispielsweise um Mascaras, Eyeliner, Make up-Grundlagen, Wangenschminken, Lidschatten oder Mittel zur Behandlung von Augenringen.

Wenn diese Salben oder Cremes anderseits wässrig sind, handelt es sich insbesondere um Emulsionen des Wasser-in-Öl-Typs oder des Öl-in-Wasser-Typs, die abgesehen von dem Pigment 1 bis 98,8 Gew. % der Fettphase, 1 bis 98,8 Gew. % der wässrigen Phase und 0,2 bis 30 Gew. % eines Emulgiermittels enthalten.

Auch diese Salben und Cremes können weitere übliche Zusätze enthalten, wie z. B. Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Gelbildner, UV-Filter, Farbstoffe, Pigmente, Perlglanzmittel, ungefärbte Polymere sowie anorganosche oder organische Füllstoffe.

Wenn die Präparate in Form eines Puders vorliegen, bestehen sie im wesentlichen aus einem mineralischen bzw. anorganischen oder organischen Füllstoff, wie z. B. Talkum, Kaolin, Stärke, Polyethylenpulver oder Polyamidpulver, sowie Hilfsstoffen wie Bindemitteln, Farbstoffen etc.

Solche Präparate können ebenfalls verschiedene in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe enthalten, wie Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel etc.

Wenn es sich bei den erfindungsgemässen kosmetischen Präparaten und Zubereitungen um Nagellacke handelt, so bestehen sie im wesentlichen aus Nitrocellulose und einem natürlichen oder synthetischen Polymer in Form einer Lösung in einem Lösungsmittelsystem, wobei diese Lösung gegebenenfalls andere Hilfsstoffe, wie z. B. Perlglanzmittel, enthält.

Bei dieser Ausführungsform liegt das gefärbte Polymer in einem Anteil zwischen ca. 0,1 und 5 Gew. % vor.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können auch zum Färben von Haaren verwendet werden, wobei sie in diesem Fall in Form von Shampoos, Cremes oder Gelen eingesetzt werden, die aus den in der Kosmetikindustrie üblichen Grundstoffen aufgebaut sind, und ein rotes Pigment der oben angegebenen Formel (I) oder (II) enthält.

Die Herstellung der erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen erfolgt auf übliche Weise, beispielsweise durch Vermischen oder Verrühren der Komponenten, gegebenenfalls unter Erwärmen, so dass die Mischungen schmelzen.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente, Die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Beispiel 1: Man verwendet eine Lippenstift-Grundlage folgender Zusammensetzung:

Nummer	Substanz	Menge [ % ]	
1	. Cera alba	11,4	
2	Candelillawachs	8,1	
3	Carnaubawachs	3,8	
4	Lunacera M	6,0	
5	Ricinusöl	38,8	
6	Controx KS	0,1	
7	Aromaöl	1,0	
8	Ameriate P	2,5	
9	OH lan	1,6	
10	Isopropylpalmitat	10,1	
11	Dow Corning 556	2,8	
12	Dow Corning 1401	3,3	
13	TiO <sub>2</sub> Pigment	2,3	
14	rotes Pigment	8,2	
		100,0	

Das rote Pigment ist 3,6-Di(4-chloro-phenyl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol.

Man vermischt die Substanzen 8 - 10 und dispergiert in dieser Mischung die Substanzen 13 und 14. Anschliessend wird die erhaltene Paste mehrfach über eine Dreiwalze gegeben.

In der Zwischenzeit schmilzt man die Substanzen 1 - 6, verrührt sie homogen miteinander und rührt dann die Substanzen 7, 11 und 12 ein.

Danach werden die beiden Mischungen heiss miteinander vermischt bis eine homogene Verteilung erreicht ist. Dann wird die heisse Masse in eine Lippenstiftform gegossen und abkühlen gelassen.

Man erhält Lippenstifte mit intensiver leuchtend roter Farbe von hervorragender Lichtechtheit und sehr gutem Glanz, die keinerlei Ausbluten zeigen..

Beispiel 2: Man verwendet eine Make up-Grunlage folgender Zusammensetzung:

Nummer	Substanz	Menge [ % ]	
1	Cutina KD 16	0,80	
2	Cutina FS 45	1,40	
3	Lanette 16	1,00	
4	Arlacel 60	0,20	
5	Paraffinöl perl.	8,00	
6	Isopropylstearat	6,00	
7	Myritol 318	4,00	
8	Softisan 100	2,00	
9	Abil 100	0,20	
10	Controx KS	0,05	
11	Uniphen P 23	1,00	
12	Talkum Pharma G	5,00	
13	Titanweiss	6,00	
14	rotes Pigment	1,50	
15	entmineralisiertes H₂O	56,10	
16	Propylencarbonat	0,10	
17	Veegum ultra	0,80	
18	Glycerin 87 % ig	5,00	
19	Natrosol 250 HHR	0,3	
20	TEA C, rein	0,55	

100,00

Das rote Pigment hat die gleiche Formel wie im Beispiel 1.

Man schmilzt die Substanzen 1 - 11 zusammen und dispergiert in dieser Mischung die Substanz 12. Dann erhitzt man die Mischung auf 75 - 80 °C.

Unabhängig davon mischt man die Substanzen 15 und 16 und dispergiert die Substanzen 17 homogen in dieser Mischung. Dann verteilt man die Substanz 19 homogen in dieser Mischung, wartet bis die Quellung nicht mehr zunimmt, rührt die Substanz 18 ein und erhitzt die gesamte Mischung auf 75 - 80 °C.

Danach gibt man die zweite Mischung unter intensivem Rühren in die erste Mischung, rührt anschliessend die Substanz 20 homogen ein und rührt die erhaltene Emulsion bis zum Abkühlen auf Raumtemperatur. Danach werden die Substanzen 13 und 14 mittels Dissolver eindispergiert und das erhaltene Make up anschliessend über eine Dreiwalze gegeben.

Man erhält ein rotes Make-up mit einwandfreien Gebrauchseigenschaften und mit intensiver leuchtend roter Farbe von hervorragender Lichtechtheit.

Beispiel 3: Für einen Nagellack verwendet man folgende Substanzen:

Nummer	Substanz	Menge [ % ]
1	Natriumselenit	0,01
2	Ethylacetat	20,00
3	Isobutylacetat	26,99
4	Isopropylalkohol	2,00
5	Toluol	20,00
6	Nitrocellulose	17,00
7	Saccharoseacetat-isobutyrat	8,00
8	Dibutylphthalat	3,80
9	1,3-Butylenglykol	0,20
10	Pigment aus Beispiel 1	1,00

11	Stearylalkoniumhectorit	1,00
		<del></del>
		100.0

Man erhält einen roten Nagellack mit sehr guten Gebrauchsechtheiten und hervorragendem Glanz. Nach Autragen des Nagellacks, einer Wartezeit von drei Tagen und Entfernen des Nagellacks zeigt sich, dass der Nagel vollkommen ungefärbt geblieben ist.

Beispiel 4: Für eine Mascara Formulierung verwendet man folgende Substanzen:

Nummer	Substanz	Menge [ % ]
1	Stearinsäure	3,50
2	Glycerinstearat	6,00
3	Bienenwachs	7,00
4	Propylparaben	0,10
5	entmineralisiertes Wasser	38,25
6	Methylparaben	0,10
7	Polyvinylpyrrolidon	6,00
8	Propylenglykol	3,00
9	Na-Carboxymethylcellulose	0,15
10	Pigment aus Beispiel 1	10,40
11	Kaolin	3,50
12	Ethylacrylate/Methylacrylat (8/2)	22,00
		100,0

Man erwärmt getrennt voneinander eine Mischung der Substanzen 1 bis 4 und 5 bis 9 bis homogene Mischungen entstehen, vereinigt dann diese und verrührt gut bis eine homogene Phase erhalten wird. Dann dispergiert man die Komponenten 10 und 11 in einem Teil dieser Phase und gibt die Dispersion dann zu dem Rest. Danach fügt man die Komponente 12 unter Rühren hinzu.

Man erhält so eine Mascara-Formulierung mit einwandfreien Gebrauchseigenschaften.

<u>Beispiel 5:</u> Eine Mascara-Formulierung für Haare wird aus folgenden Komponenten hergestellt:

Komponent	te Zusammensetzung Menge [ %	1
Α	Mascara-Grundlage (Mischung aus Bienenwachs, Carn	aubawachs,
	Stearinsäure, Cceteareth 25, PEG-2 stearat, Mineralöl,	hydriertes
	Cocosöl und Cetylalkohol)	15,00
	Dimethicone	1,50
В	Konservierungsmittel	0,50
С	entmineralisiertes Wasser	42,10
D	Triethanolamin 85 %ig	0,45
E	Verdickermischung (Xanthan-Gummi, Hectorit, Cellulos	se-Gummi) 0,45
F	Pigment aus Beispiel 1	10,00
G	Acrylat Copolymer	30,00
		100,0

Man erwärmt in einem Stahltank die Komponenten A unter langsamem Rühren auf ca. 75° C. In einem separaten Kessel löst man die Komponente B in C und gibt E so zu, dass man ein bei Raumtemperatur homogenes Gel erhält. Dann fügt man D hinzu und erhizt auf Ca. 75° C. Unter mässigem Rühren fügt man die Mischung der Komponenten B, C, D und E zu den Komponenten A und rührt, bis das Produkt homogen ist. In einem Teil dieses Produktes dispergiert man die Komponente F mittels einer Drei-Walzen-Mühle, fügt die Komponente G unter Rühren hinzu gibt die Dispersion dann zu dem Rest des Produktes und vermischt gut.

Man erhält eine Mascara Formulierung für Haare mit guten Gebrauchseigenschaften.

Beispiel 6: Für einen Nagellack auf Wasserbasis verwendet man folgende Substanzen:

Nummer	Substanz	Menge [ % ]
1	entmineralisiertes Wasser	58,85
2	Titandioxid	5,60

WO 00/33795	•	PCT/EP99/09243

- 14 -

3	Pigment aus Beispiel 1	2,16
4	Talcum	5,72
5	Kaliumcetylphosphat	1,50
6	Propylenglykol	8,00
7	Mg-Al-Silikat	1,00
8	Cellulose-Gummi (hochviskos)	0,14
9	Ester aus Saccharose und Kokosfettsäure	0,20
10	Methylparaben	0,20
11	EDTA	0,05
12	Propylenglycol Dicaprylat/Dicaprat	10,00
13	Isostearyl-Stearylstearat	2,00
14	Sorbitanmonolaurat	3,0
15	Cetylalkohol	0,5
16	Propylparaben	0,10
17	DMDM-Hydantoin	0,18
		100,0

Man erhält einen roten Nagellack mit sehr guten Gebrauchsechtheiten und hervorragendem Glanz. Nach Autragen des Nagellacks, einer Wartezeit von drei Tagen und Entfernen des Nagellacks zeigt sich, dass der Nagel vollkommen ungefärbt geblieben ist.

<u>Beispiel 7</u>: Analog zu Beispiel 1 fertigt man eine Wasser-in-Öl Lippenstift-Emulsion folgender Zusammensetzung an:

Inhaltsstoffe	(Gew. %)
Mineralöl	20.00
Glycerin bis(2-heptylundecanoat)	20.00
Rotes Pigment gemäss Beispiel 1	9.20
Polyethylen Wachs	7.00
Candelilla Wachs	7.00
Ceresin Wachs	4.00
Wasser	3.00
Glycerin	2.00

Carnauba Wachs	1.00
Rizinusöl	1.00
Magnesium-Aluminium Silikat	0.15
Benzyldimethylstearylammoniumchlorid	0.05
Hydriertes Lecithin	0.05

Beispiel 8: Analog zu Beispiel 1 fertigt man eine Öl-in-Wasser Lippenstift Emulsion folgender Zusammensetzung an:

Inhaltsstoffe	(Gew. %
Glycerin tri-2-ethylhexanoat	31.80
Jojobaöll	20.00
Ceresin Wachs	10.00
Rizinusöl	10.00
Rotes Pigment gemäss Beispiel 1	10.00
Lanolinöl	5.00
Wasser	5.00
Mikrokristallines Wachs	3.00
Canauba Wachs	2.00
Oberflächenaktive Stoffe	
auf der Basis von Alkylethern	2.00
Glycerin	1.00
Polyvinylalkohol	0.20

Beispiel 9: Analog zu Beispiel 1 fertigt man einen nicht-fettigen Lippenstift folgender Zusammensetzung an:

Inhaltsstoffe	(Gew. %)
Weisses Bienenwachs	20.0
Ozekerit	10.0
Rotes Pigment gemäss Beispiel 1	9.0
Wasserfreies Lanolin	5.0

Propylenglycol Recinoleat	4.0
Flüssiges Paraffin	3.0
Isopropylmyristat	3.0
Carnauba Wachs	2.5
Cetylalkohol	2.0
Cl Pigment Blue 15	1.0
Castor Oil	to 100

Beispiel 10: Analog zu Beispiel 1 fertigt man einen transfer-resistenten Lippenstift folgender Zusammensetzung an:

Inhaltsstoffe	(Gew. %)
Cyclomethicon	41.70
Isodecan	10.00
Rotes Pigment gemäss Beispiel 1	8.00
Synthetisches Wachs	6.00
Isostearyltrimethylpropan-siloxysilikat	5.00
Cetylstearat/acetyliertes Lanolin, 90:10	5.00
Ceresin	4.00
Paraffin	3.00
Titaniumdioxid	2.00
Methylparaben	0.30
Propylparaben	0.10

Beispiel 11: Eine wasserfeste Lidschatten-Creme mit vorzüglichen Gebrauchseigenschaften weist folgende Zusammensetzung auf:

Inhaltsstoffe	(Gew. %)
Acrylsäure/Butylacrylat/methylmethacrylat-	
Copolymer, 30% Emulsion	10.00
Rotes Pigment gemäss Beispiel 1	10.00
Mineralöl	8.50

WO 00/33795 PCT/EP99/09243

- 17 -

Glycerin	5.50
Mikrokristallines Wachs	3.00
Stearinsäure	3.00
Ultramarin-Blau	2.00
Sorbitanmonostearat	1.50
TEA	1.50
Lanolin	1.00
Methyl-hydroxypropylcellulose	0.50
Konservierungsmittel	qs

<u>Beispiel 12</u>: Eine wasserfestes Lidschatten-Gel mit vorzüglichen Gebrauchseigenschaften weist folgende Zusammensetzung auf:

inhaitsstoffe	(Gew. %)
Propylenglykol	5.00
Sucrosedistearat	3.00
Isopropylpalmitat	3.00
Mineralöl	3.00
Lanolinöl	2.00
Synthetischer Hectorit	2.00
Di-Na-EDTA	0.02
Rotes Pigment gemäss Beispiel 1	1.00
CI Pigment Blue 15	0.50
Konservierungsmittel	qs
Wasser	to 100

Beispiel 13: Eine Wasser-in-Öl Mascara mit vorzüglichen Gebrauchseigenschaften weist folgende Zusammensetzung auf:

Inhaltsstoffe	(Gew. %)
Polyisobutylen	57.60
Mikrokristallines Wachs	20.00

Rotes Pigment gemäss Beispiel 1 Carnauba Wachs	10.00 7.00
Bienenwachs	2.00
Lanolin	0.40

Beispiel 14: Ein Make-up Stick mit vorzüglichen Gebrauchseigenschaften weist folgende Zusammensetzung auf:

(Gew. %)
22.50
15.00
11.00
5.00
4.50
4.00
4.00
0.50
qs
to 100

Beispiel 15: Ein Rouge (Pulver) mit vorzüglichen Gebrauchseigenschaften weist folgende Zusammensetzung auf:

Inhaltsstoffe	(Gew. %)
Talkum	58
Zinkstearat	15
Reis-Stärke	15
Rotes Pigment gemäss Beispiel 1	12
Parfum	q.s.

Beispiel 16: Eine Foundation Creme mit vorzüglichen Gebrauchseigenschaften weist folgende Zusammensetzung auf:

Inhaltsstoffe	(Gew. %)
Titandioxid	10.70
	12.79
Oleylalkohol	4.57
Glycerinstearat	3.65
Propylenglycol	3.65
Stearinsäure	1.83
Magnesium-aluminiumsilikat	0.91
Triethanolamin 99%	0.91
CI Iron Oxide Yellow	0.64
Rotes Pigment gemäss Beispiel 1	0.42
CI Pigment Brown 6	0.37
Carboxymethylcellulose	0.10
Wasser	to 100

<u>Beispiel 17</u>: Analog zu Beispiel 5 fertigt man eine Haar Mascara folgender Zusammensetzung an:

Inhaltsstoffe	(Gew. %)
Datas Bigment gemäss Baisnist 1	10.00
Rotes Pigment gemäss Beispiel 1	12.00
Weisses Bienenwachs	6.50
Propylenglycol	6.00
Carnauba-Wachs	4.25
Cetearylalcohol und Dicetylphosphat and	
ceteth-10 phosphat (Crodafos CES)	4.00
PVP/hydrolysiertes Weizenprotein-Copolymer	4.00
Steareth-10	1.00
Stearyl alcohol	1.00
PVP	1.00
Steareth-2	0.50

Laneth-5	0.50
Kaliumhydroxid	0.24
Hydroxyethylcellulos	0.10
Di-Na-EDTA	0.10
Konservierungsmittel	qs
Wasser	to 100

Beispiele 18 bis 25: Anstelle der in den Beispielen 1 bis 17 verwendeten Pigmente kann man auch äquivalente Mengen der folgenden Pigmente in den in diesen Beispielen beschriebenen kosmetischen Präparaten einsetzen.

Beispiel	Pigment
18	3,6-Diphenyl-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol,
19	3,6-Di(4-chlor-phenyl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol,
20	3,6-Di(4-tert-butyl-phenyl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol,
21	3,6-Di(3-cyan-phenyl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol,
22	3,6-Di(4-cyan-phenyl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol,
23	3,6-Di(biphenyl-1-yl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol,
24	3,6-Di(4-methyl-phenyl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol,
25	3,6-Di(3,4-dichlor-phenyl)-1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol,

#### <u>Patentansprüche</u>

- 1. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht,
- a) 0,0001 20 % eines roten Pigmentes aus der Klasse der Pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole, das nicht in Form der in EP-A-0 408 498 beschriebenen Plättchen vorliegt, und
- b) 80 99,99 % eines kosmetisch geeigneten Trägermaterials.
- 2. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das sie ein Pigment der Formel (I) oder (II)

enthalten, worin A und B unabhängig voneinander je eine Gruppe der Formel

$$- \underbrace{ \begin{array}{c} R_2 \\ R_1 \end{array}}_{R_2}, - \underbrace{ \begin{array}{c} N \\ N \end{array}}_{R_1}, - \underbrace{ \begin{array}{c} N \\ N \end{array}}_{R_1}, - \underbrace{ \begin{array}{c} N \\ N \end{array}}_{R_2}$$

bedeuten, wobei

R₁ und R₂ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, C₁-C₅alkyl, -O-C₁-C₅alkyl, -S-C₁-C₅alkyl, -N(R₃)-C₁-C₅alkyl, -CF₃, -CN oder eine Gruppe der Formel

R<sub>3</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alkyl und R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alkyl, -O-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alkyl, -S-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alkyl oder -CN bedeuten.

3. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss Anspruch 2, bei denen die beiden Substituenten A identisch sind und eine Gruppe der Formel

bedeuten, worin R<sub>1</sub> Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyan, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl oder Phenyl und R<sub>2</sub> Wasserstoff, Chlor, Methyl, oder Cyan bedeuten.

- 4. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Pigment 3,6-Diphenyl—, 3,6-Di(4-chlor-phenyl)—, 3,6-Di(4-tert-butyl-phenyl)—, 3,6-Di(3-cyan-phenyl)—, 3,6-Di(4-cyan-phenyl)—, 3,6-Di(biphenyl-1-yl)—, 3,6-Di(4-methyl-phenyl)— oder 3,6-Di(3,4-dichlor-phenyl)—1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol enthalten.
- 5. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Pigment 3,6-Di(4-chloro-phenyl)— oder 3,6-Di(biphenyl-1-yl)— 1,4-diketo-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol enthalten.
- 6. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment in einer Menge zwischen 0,005 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präparates, vorhanden ist.
- 7. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form eines Stiftes vorliegen, der bis zu 99,9999 Gew.-% an Fettkörpern enthält.
- 8. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form einer wasserfreien oder wässrigen Salbe oder Creme vorliegen.
- 9. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form einer Wasser-in-Öl Emulsion oder in Form einer Öl-in-Wasser Emulsion vorliegen, die 1 bis 98,8 Gew. % der Fettphase, 1 bis 98,8 Gew. % der wässrigen Phase und 0,2 bis 30 Gew. % eines Emulgiermittels, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht, enthält.

- 10. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form eines Puders vorliegen und einen anorganischen oder organischen Füllstoff, wie Talkum, Kaolin, Stärke, Polyethylenpulver oder Polyamidpulver, sowie Hilfsstoffe wie Bindemittel oder Farbstoffe enthalten.
- 11. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form eines Nagellacks vorliegen und in einer Lackgrundlage 0,1 bis 5 Gew.-% des Pigmentes enthalten.
- 12. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form eines Shampoos, einer Creme oder eines Gels zum Färben von Haaren vorliegen, die aus den in der Kosmetikindustrie üblichen Grundstoffen aufgebaut sind und ein Pigment der Formel (I) oder (II) enthalten.
- 13. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich übliche kosmetische Bestandteile enthalten, wie Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel und UV-Filter.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Alication No PCT/EP 99/09243

A. CLASS	A61K7/00 A61K7/13		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
According (	o International Patent Classification (IPC) or to both national classif	ication and IPC	
	SEARCHED		
Minimum d IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classification sy	ation symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields s	earched .
Electronic	lata base consulted during the international search (name of data b	ase and, where practical, search terms used	3)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	elevant passages	Relevant to claim No.
<b>X</b>	EP 0 408 498 B (CIBA-GEIGY AG) 16 January 1991 (1991-01-16) claim 5; examples 1,2,5,6,8		1-13
A	EP 0 094 911 A (CIBA-GEIGY AG) 23 November 1983 (1983-11-23) cited in the application the whole document		
A	FR 2 687 162 A (MERCK PATENT GMB 13 August 1993 (1993-08-13) page 2, line 29; claim 9	H)	
A	EP 0 787 730 A (CIBA SPECIALTY C HOLDING INC.) 6 August 1997 (199	HEMICALS 7-08-06)	
A	EP 0 787 731 A (CIBA SPECIALTY C HOLDING INC.) 6 August 1997 (199	HEMICALS 7-08-06)	
		-/	
X Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	n annex.
"A" docume conside "E" earlier de filling de "L" documer which is citation "O" docume other m	nt which may throw doubts on priority claim(s) or scited to establish the publication date of another or other special reason (as specified) nt referring to an oral disclosure, use. exhibition or	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention  "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an involve an inventive and involve an inventive and involve an inventive and involve and in the art.  "&" document member of the same patent for the same patent fo	the application but cory underlying the aimed invention be considered to current is taken alone aimed invention rentive step when the relative such docu-is to a person skilled
	ctual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	
	April 2000	17/04/2000	
Name and m	ailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Alvarez Alvarez, (	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

to the symmetry of

International lication No
PCT/EP 99/09243

C /C==^:		PCI/EF 9	99/09243	
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category :	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.	
A	EP 0 811 625 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 10 December 1997 (1997-12-10)			
4	US 5 786 487 A (SHIVAKUMAR B. HENDI) 28 July 1998 (1998-07-28)			
	•			

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/EP 99/09243

Patent documer cited in search rep		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 408498	В	16-01-1991	DE EP JP JP US US	59007114 D 0408498 A 2842935 B 3052966 A RE35009 E 5095122 A	20-10-1994 16-01-1991 06-01-1999 07-03-1991 01-08-1995 10-03-1992
EP 94911	A	23-11-1983	AT AU AU BR CS DD DK ES HU JP JP PL SUS ZA	22104 T 568298 B 1444783 A 8302570 A 1236105 A 236794 B 209832 A 217683 A,B, 522447 D 8406482 A 190489 B 1746176 C 4025273 B 58210084 A 242009 A 1225489 A 4579949 A 8303468 A	15-09-1986 24-12-1987 24-11-1983 17-01-1984 03-05-1988 15-05-1985 23-05-1984 18-11-1983 01-08-1984 01-11-1984 29-09-1986 25-03-1993 30-04-1992 07-12-1983 13-08-1984 15-04-1986 01-04-1986 29-02-1984
FR 2687162	A	13-08-1993	DE FI JP US	4302411 A 930511 A 5279594 A 5344486 A	12-08-1993 08-08-1993 26-10-1993 06-09-1994
EP 787730	Α	06-08-1997	CA CN JP US	2196139 A 1165824 A 9323993 A 5750723 A	31-07-1997 26-11-1997 16-12-1997 12-05-1998
EP 787731	Α	06-08-1997	CA CN JP US	2196137 A 1165823 A 9323992 A 5847156 A	31-07-1997 26-11-1997 16-12-1997 08-12-1998
EP 811625	A	10-12-1997	BR CA CN JP US US US	9703467 A 2206756 A 1171402 A 10081687 A 5919945 A 5840907 A 5786487 A 5785750 A	06-10-1998 05-12-1997 28-01-1998 31-03-1998 06-07-1999 24-11-1998 28-07-1998
US 5786487	A	28-07-1998	BR CA CN EP JP	9703467 A 2206756 A 1171402 A 0811625 A 10081687 A	06-10-1998 05-12-1997 28-01-1998 10-12-1997 31-03-1998

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

4 . t . , . T . L

International. .ktenzeichen PCT/EP 99/09243

IPK 7	A61K7/00 A61K7/13		
Nach der Ir	sternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kl	assifikation und der tPK	· <u> </u>
	RCHIERTE GEBIETE		
IPK 7	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymber A61K)	oole )	
	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, s		
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (	Name der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	oe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 408 498 B (CIBA-GEIGY AG) 16. Januar 1991 (1991-01-16) Anspruch 5; Beispiele 1,2,5,6,8		1-13
Α	EP 0 094 911 A (CIBA-GEIGY AG) 23. November 1983 (1983-11-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument		
<b>A</b> .	FR 2 687 162 A (MERCK PATENT GMBH 13. August 1993 (1993-08-13) Seite 2, Zeile 29; Anspruch 9	┧)	
A	EP 0 787 730 A (CIBA SPECIALTY CHOLDING INC.) 6. August 1997 (199	HEMICALS 97-08-06)	
A	EP 0 787 731 A (CIBA SPECIALTY CH HOLDING INC.) 6. August 1997 (199	HEMICALS 97-08-06)	
		-/	
entne	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentiamilie	
"A" Veröffer aber ni	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  ttlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,  cht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"T" Spatere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundeliegenden Prinzips	worden ist und mit der zum Verständnis des der
"L" Veröffen	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist tlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann allein aufgrund dieser Veröffentlic	tung; die beanspruchte Erfindung hung nicht als neu oder auf
andere soll ode ausgefe	n im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden. Er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeut kann nicht als auf erfinderischer Tätigke werden, wenn die Veröffentlichung mit	tung; die beanspruchte Erfindung eft beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen
"P" Veröffen dem be	nutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht tlichung, die vor dem internationalen. Anmeldedatum, aber nach anspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann i  "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben	naheliegend ist
Datum des A	bschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Rec	therchenberichts
	. April 2000	17/04/2000	
Name und Pe	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	. Bevollmächtigter Bediensteter	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Alvarez Alvarez, (	;

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

\* \* 1 2 1 P

International. .ktenzeichen
PCT/EP 99/09243

C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	PCI/EP 9	7/ 072 13
Kategorie <sup>2</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	nden Toilo	Rote Anonsuch No.
	Server and an analysis of the Angabe der in Betracht komme	MALL FAIR	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 811 625 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 10. Dezember 1997 (1997-12-10)		
<b>A</b>	US 5 786 487 A (SHIVAKUMAR B. HENDI) 28. Juli 1998 (1998-07-28)		
	•		
		·	
·	•		
	·		

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veroffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehoren

Internationale itenzeichen
PCT/EP 99/09243

ım Recherchenberi ngeführteş Patentdok		Datum der Veröffentlichung	N	Aitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 408498	В	16-01-1991	DE EP JP JP US US	59007114 D 0408498 A 2842935 B 3052966 A RE35009 E 5095122 A	20-10-1994 16-01-1991 06-01-1999 07-03-1991 01-08-1995 10-03-1992
EP 94911	A	23-11-1983	AT AU BR CS DD ES HU JP JP PL US ZA	22104 T 568298 B 1444783 A 8302570 A 1236105 A 236794 B 209832 A 217683 A,B, 522447 D 8406482 A 190489 B 1746176 C 4025273 B 58210084 A 242009 A 1225489 A 4579949 A 8303468 A	15-09-1986 24-12-1987 24-11-1983 17-01-1984 03-05-1988 15-05-1985 23-05-1984 18-11-1983 01-08-1984 01-11-1984 29-09-1986 25-03-1993 30-04-1992 07-12-1983 13-08-1984 15-04-1986 01-04-1986 29-02-1984
FR 2687162	Α	13-08-1993	DE FI JP US	4302411 A 930511 A 5279594 A 5344486 A	12-08-1993 08-08-1993 26-10-1993 06-09-1994
EP 787730	A	06-08-1997	CA CN JP US	2196139 A 1165824 A 9323993 A 5750723 A	31-07-1997 26-11-1997 16-12-1997 12-05-1998
EP 787731	A	06-08-1997	CA CN JP US	2196137 A 1165823 A 9323992 A 5847156 A	31-07-1997 26-11-1997 16-12-1997 08-12-1998
EP 811625	A	10-12-1997	BR CA CN JP US US US	9703467 A 2206756 A 1171402 A 10081687 A 5919945 A 5840907 A 5786487 A 5785750 A	06-10-1998 05-12-1997 28-01-1998 31-03-1998 06-07-1999 24-11-1998 28-07-1998
US 5786487	Α	28-07-1998	BR CA CN EP JP	9703467 A 2206756 A 1171402 A 0811625 A 10081687 A	06-10-1998 05-12-1997 28-01-1998 10-12-1997 31-03-1998